

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 86115204.9

⑤① Int. Cl.⁴: **C07D 409/12**, A01N 47/44

⑳ Anmeldetag: 03.11.86

⑳ Priorität: 18.11.85 DE 3540840

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

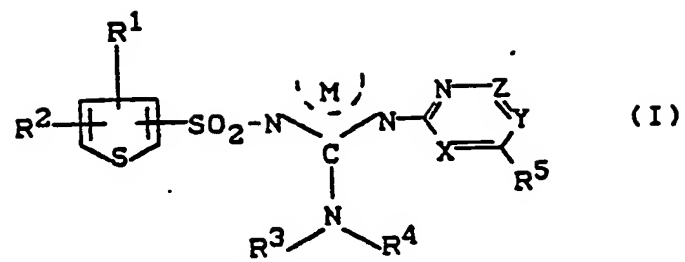
⑦① Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Fest, Christa, Dr.**
Im Johannistal 20
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: **Kirsten, Rolf, Dr.**
Carl-Langhans-Strasse 27
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Kluth, Joachim, Dr.**
Kurt-Schumacher-Strasse 9
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: **Müller, Klaus-Helmut, Dr.**
Bockhackstrasse 55
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Pflister, Theodor, Dr.**
Lichtenberger Strasse 30
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Priesnitz, Uwe, Dr.**
Severinstrasse 58
D-5650 Solingen(DE)
Erfinder: **Riebel, Hans-Jochem, Dr.**
In Der Beek 92
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: **Roy, Wolfgang, Dr.**
Walter-Kolb-Strasse 47
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: **Santel, Hans-Joachim, Dr.**
Grünstrasse 9a
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Schmidt, Robert R., Dr.**
Im Waldwinkel 110
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

EP 0 224 078 A1

⑤ Thienylsulfonylguanidin-Derivate.

⑥ Die Erfindung betrifft neue Thienylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I)



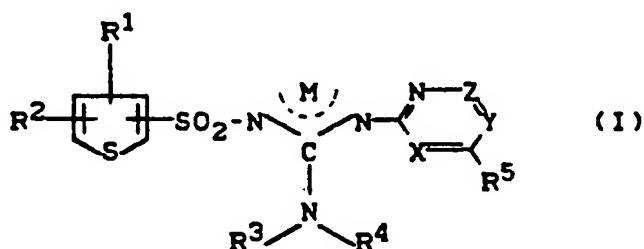
(worin die Reste M, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, X, Y und Z die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben)
sowie 1 : 1-Addukte von Verbindungen der Formel (I) mit starken Säuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Herbizide.

Thienylsulfonylguanidin-Derivate

Die Erfindung betrifft neue Thienylsulfonylguanidin-Derivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide.

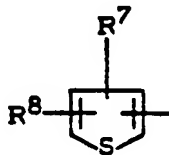
Es ist bekannt, daß bestimmte Guanidine, wie z. B. N'-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-N''-hydroxy-N'''-(2-chlor-benzolsulfonyl)-guanidin, herbizid wirksam sind. Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht immer ganz befriedigend (vergl. EP-OS 117 014).

Es wurden nun neue Thienylsulfonylguanidin-Derivate der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist] stehen, R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder für einen Sulfonylrest der Formel R⁶-SO₂-steht, worin R⁶ für den Rest

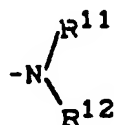


steht, worin

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert ist], Di-(C₁-C₄-alkyl)-aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist] stehen, in welcher weiter

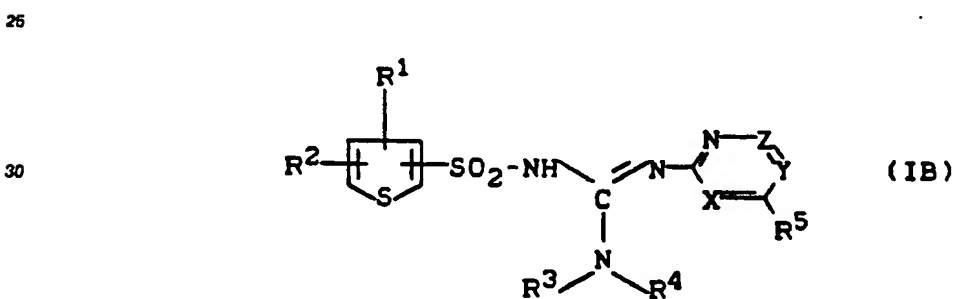
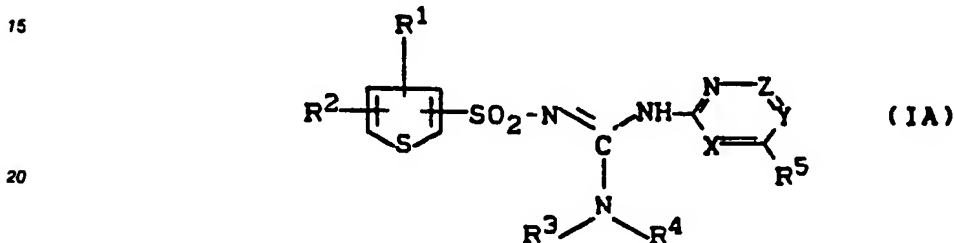
R⁶ für C₁-C₁₂-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist], für C₁-C₁₂-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist], für C₂-C₁₂-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Phenyl substituiert ist], für C₂-C₁₂-Alkenyloxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Phenyl substituiert ist], für C₁-C₄-Alkylamino, C₂-C₄-Cycloalkylamino, Di-(C₂-C₄-cycloalkyl)-amino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Phenyl, Phenoxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert sind], für C₂-C₄-Alkenylamino [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder Phenyl substituiert ist], für Phenylamino oder Benzylamino - [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoral-koxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Cyano, Nitro und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl

- substituiert sind], für Benzyl oder Phenyl steht, wobei letztere gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-amino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy, Formyloxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkyl-amino-carbonyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfanyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl oder Phenyl substituiert ist], C₂-C₆-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carboxy oder Phenyl substituiert ist], C₂-C₆-Alkynyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl substituiert ist], C₁-C₄-Alkoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfanyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiert ist], C₂-C₆-Alkenoxy [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₂-C₆-Alkenylthio [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfanyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind], Phenyl, Phenoxy, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkyl-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-amino-sulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₂-C₆-Cycloalkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl-amino-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-aminosulfonylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-sulfonylamino substituiert sind und/oder gegebenenfalls benzanelliert sind;
- in welcher weiter
- R⁴ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist], C₂-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, Phenylethyl oder Benzyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist] oder für Phenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Trifluormethylthio, Aminosulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist] steht, oder
- R³ und R⁴ gemeinsam für C₂-C₆-Alkandyl stehen [welches gegebenenfalls durch eine Sauerstoff-Brücke oder durch eine Brücke >N-R³ unterbrochen ist], wobei
- R³ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Phenyl steht [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Fluoralkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist];
- in welcher weiter
- R⁴ für den Rest -OR¹⁰ steht, worin
- R¹⁰ für C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfanyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carboxy, Cyano oder Nitro substituiert ist], C₂-C₆-Alkenyl [welches gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiert ist], C₂-C₆-Alkynyl, C₂-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, Aminocarbonyl-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkyl-amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl-C₁-C₂-alkyl, für Phenyl, Phenylethyl, Benzhydryl oder Benzyl [welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind] steht und
- in welcher weiter
- R⁴ für den Rest

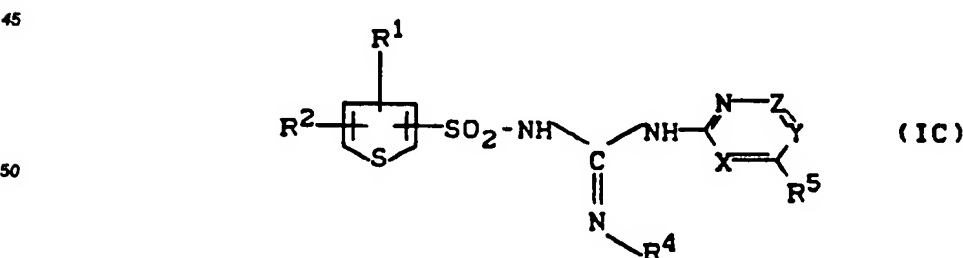


- steht, worin
- R¹¹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht und
- R¹² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl [welches gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist], C₂-C₆-Cycloalkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Phenyl [welche gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₂-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sind], für C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl [welches gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert ist] steht,
- R³ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy,

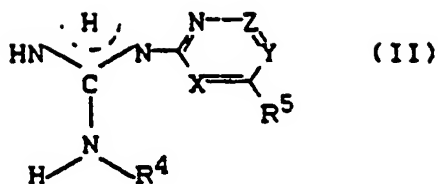
- C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Amino, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 X für Stickstoff oder eine -CH-Gruppierung steht,
 Y für Stickstoff oder eine -CR¹³-Gruppierung steht, worin
 R¹³ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Formyl, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₂-
 5 Alkoximino-(C₁-C₂-alkyl) steht, und
 Z für Stickstoff oder eine -CR¹⁴-Gruppierung steht, worin
 R¹⁴ für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino oder Di-(
 C₁-C₄-alkyl)-amino steht und
 M für Wasserstoff oder ein Metalläquivalent steht,
 10 sowie 1:1-Addukte von Verbindungen der Formel (I) mit starken Säuren gefunden.
 Die allgemeine Formel (I) steht -wenn M für Wasserstoff steht -für die einzelnen Tautomeren der
 Formeln (IA) und (IB)



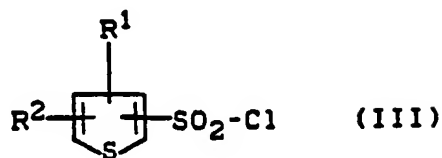
- in welchen
 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,
 sowie für Gemische der Tautomeren (IA) und (IB).
 40 Das Mischungsverhältnis (IA)/(IB) hängt von aggregationsbestimmenden Faktoren, wie z. B. Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration ab.
 Für den Fall, daß neben M auch R³ für Wasserstoff steht, ist eine weitere tautomere Form (IC) möglich:



- 55 Man erhält die neuen Thienylsulfonylguanidin-Derivate der Formel (I)
 (a) für den Fall, daß M für Wasserstoff steht,
 wenn man Guanidin-Derivate der Formel (II)

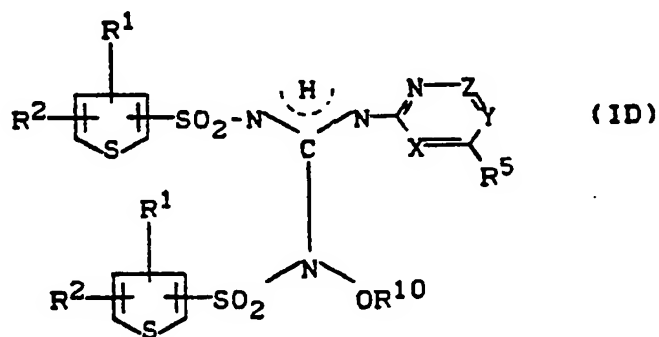


in welcher
 R^4 , R^5 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 mit Sulfonsäurechloriden der Formel (III)



in welcher
 R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 in Gegenwart von Säureakzeptoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt;
 oder

(b) für den Fall, daß M für Wasserstoff steht und R^3 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,
 wenn man die nach dem oben unter (a) angegebenen Verfahren erhältlichen Thienylsulfonylguanidin-
 Derivate der Formel (ID)



in welcher
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 mit Aminoverbindungen der Formel (IV)



in welcher
 R^3 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht und